

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/08538

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B11/20 C08B11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 1 943 461 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16 January 1934 (1934-01-16) cited in the application column 1, line 33-48; examples 1-3 ---	1-6
X	GB 342 391 A (DR. ALEXANDER WACKER GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 5 February 1931 (1931-02-05) example 2 ---	1,2,4,6
X	EP 0 497 985 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 12 August 1992 (1992-08-12) cited in the application	13-15,17
Y	examples 4,5 ---	16
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 2000

Date of mailing of the international search report

27/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Radke, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Original Application No

PCT/EP 00/08538

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 719 274 A (DOENGES REINHARD ET AL) 17 February 1998 (1998-02-17) cited in the application column 6, line 24,25; claim 1 -----	16
A	US 3 391 135 A (OUNO SHIGERU ET AL) 2 July 1968 (1968-07-02) cited in the application example 2 -----	
A	US 4 061 859 A (CHENG WEN-JIU) 6 December 1977 (1977-12-06) cited in the application example 3.5 -----	
A	US 5 500 124 A (WALLISCH HEINZ ET AL) 19 March 1996 (1996-03-19) claims 1,3,7 -----	
A	EP 0 382 576 A (ALKO LTD) 16 August 1990 (1990-08-16) claims 1-5 -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08538

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 1943461	A	16-01-1934	NONE	
GB 342391	A		NONE	
EP 0497985	A	12-08-1992	AU 647518 B	24-03-1994
			AU 8393591 A	17-03-1992
			CA 2071488 A,C	25-02-1992
			CN 1072416 A,B	26-05-1993
			DE 69129839 D	27-08-1998
			DE 69129839 T	11-02-1999
			WO 9203167 A	05-03-1992
			JP 2831131 B	02-12-1998
			KR 9509102 B	14-08-1995
			US 5476668 A	19-12-1995
US 5719274	A	17-02-1998	DE 4434280 A	28-03-1996
			CA 2159045 A	27-03-1996
			DE 59505079 D	25-03-1999
			EP 0708113 A	24-04-1996
			JP 8176201 A	09-07-1996
			US 5928709 A	27-07-1999
US 3391135	A	02-07-1968	GB 1122006 A	
US 4061859	A	06-12-1977	BE 855674 A	14-12-1977
			BR 7703824 A	18-04-1978
			CA 1065312 A	30-10-1979
			DE 2726780 A	15-12-1977
			GB 1578575 A	05-11-1980
			JP 1344102 C	29-10-1986
			JP 52152985 A	19-12-1977
			JP 60009041 B	07-03-1985
			NL 7706458 A	16-12-1977
US 5500124	A	19-03-1996	CA 2084589 A	07-06-1993
			DE 59208547 D	03-07-1997
			EP 0545426 A	09-06-1993
			ES 2101787 T	16-07-1997
			FI 925499 A	07-06-1993
			MX 9207037 A	01-06-1993
EP 0382576	A	16-08-1990	AT 138388 T	15-06-1996
			AT 127664 T	15-09-1995
			AU 631842 B	10-12-1992
			AU 4933390 A	16-08-1990
			AU 4933490 A	16-08-1990
			AU 620207 B	13-02-1992
			AU 4933590 A	16-08-1990
			CA 2009675 A	10-08-1990
			CA 2009676 A	10-08-1990
			CA 2009677 A	10-08-1990
			DE 69022260 D	19-10-1995
			DE 69022260 T	14-03-1996
			DE 69027054 D	27-06-1996
			DE 69027054 T	31-10-1996
			DE 382576 T	13-06-1991
			DE 382577 T	13-06-1991
			DE 382578 T	13-06-1991

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Original Application No

PCT/EP 00/08538

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0382576 A		DK 382577 T	17-06-1996
		DK 382578 T	09-10-1995
		EP 0382577 A	16-08-1990
		EP 0382578 A	16-08-1990
		ES 2022084 T	16-10-1996
		ES 2022087 T	16-02-1996
		FI 103583 B	30-07-1999
		GR 91300043 T	15-11-1991
		GR 91300045 T	15-11-1991
		GR 91300047 T	15-11-1991
		GR 3018003 T	29-02-1996
		GR 3020441 T	31-10-1996
		JP 2245001 A	28-09-1990
		JP 3071442 B	31-07-2000
		JP 2245002 A	28-09-1990
		JP 2915044 B	05-07-1999
		JP 3022961 A	31-01-1991
		NZ 232432 A	25-09-1991
		NZ 232433 A	21-12-1990
		NZ 232434 A	25-09-1991
		US 5525368 A	11-06-1996
		US 5569483 A	29-10-1996
		US 5543162 A	06-08-1996
		US 5366755 A	22-11-1994
		US 5354424 A	11-10-1994

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08538

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08B11/20 C08B11/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08B

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 1 943 461 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16. Januar 1934 (1934-01-16) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 33-48; Beispiele 1-3 ---	1-6
X	GB 342 391 A (DR. ALEXANDER WACKER GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 5. Februar 1931 (1931-02-05) Beispiel 2 ---	1, 2, 4, 6
X	EP 0 497 985 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 12. August 1992 (1992-08-12) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 4, 5 ---	13-15, 17
Y	---	16
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Radke, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 719 274 A (DOENGES REINHARD ET AL) 17. Februar 1998 (1998-02-17) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 24,25; Anspruch 1 ---	16
A	US 3 391 135 A (OUNO SHIGERU ET AL) 2. Juli 1968 (1968-07-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 2 ---	
A	US 4 061 859 A (CHENG WEN-JIU) 6. Dezember 1977 (1977-12-06) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 3.5 ---	
A	US 5 500 124 A (WALLISCH HEINZ ET AL) 19. März 1996 (1996-03-19) Ansprüche 1,3,7 ---	
A	EP 0 382 576 A (ALKO LTD) 16. August 1990 (1990-08-16) Ansprüche 1-5 -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu dieser Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08538

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 1943461 A	16-01-1934	KEINE	
GB 342391 A		KEINE	
EP 0497985 A	12-08-1992	AU 647518 B	24-03-1994
		AU 8393591 A	17-03-1992
		CA 2071488 A,C	25-02-1992
		CN 1072416 A,B	26-05-1993
		DE 69129839 D	27-08-1998
		DE 69129839 T	11-02-1999
		WO 9203167 A	05-03-1992
		JP 2831131 B	02-12-1998
		KR 9509102 B	14-08-1995
		US 5476668 A	19-12-1995
US 5719274 A	17-02-1998	DE 4434280 A	28-03-1996
		CA 2159045 A	27-03-1996
		DE 59505079 D	25-03-1999
		EP 0708113 A	24-04-1996
		JP 8176201 A	09-07-1996
		US 5928709 A	27-07-1999
US 3391135 A	02-07-1968	GB 1122006 A	
US 4061859 A	06-12-1977	BE 855674 A	14-12-1977
		BR 7703824 A	18-04-1978
		CA 1065312 A	30-10-1979
		DE 2726780 A	15-12-1977
		GB 1578575 A	05-11-1980
		JP 1344102 C	29-10-1986
		JP 52152985 A	19-12-1977
		JP 60009041 B	07-03-1985
		NL 7706458 A	16-12-1977
US 5500124 A	19-03-1996	CA 2084589 A	07-06-1993
		DE 59208547 D	03-07-1997
		EP 0545426 A	09-06-1993
		ES 2101787 T	16-07-1997
		FI 925499 A	07-06-1993
		MX 9207037 A	01-06-1993
EP 0382576 A	16-08-1990	AT 138388 T	15-06-1996
		AT 127664 T	15-09-1995
		AU 631842 B	10-12-1992
		AU 4933390 A	16-08-1990
		AU 4933490 A	16-08-1990
		AU 620207 B	13-02-1992
		AU 4933590 A	16-08-1990
		CA 2009675 A	10-08-1990
		CA 2009676 A	10-08-1990
		CA 2009677 A	10-08-1990
		DE 69022260 D	19-10-1995
		DE 69022260 T	14-03-1996
		DE 69027054 D	27-06-1996
		DE 69027054 T	31-10-1996
		DE 382576 T	13-06-1991
		DE 382577 T	13-06-1991
		DE 382578 T	13-06-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08538

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0382576 A		DK 382577 T	17-06-1996
		DK 382578 T	09-10-1995
		EP 0382577 A	16-08-1990
		EP 0382578 A	16-08-1990
		ES 2022084 T	16-10-1996
		ES 2022087 T	16-02-1996
		FI 103583 B	30-07-1999
		GR 91300043 T	15-11-1991
		GR 91300045 T	15-11-1991
		GR 91300047 T	15-11-1991
		GR 3018003 T	29-02-1996
		GR 3020441 T	31-10-1996
		JP 2245001 A	28-09-1990
		JP 3071442 B	31-07-2000
		JP 2245002 A	28-09-1990
		JP 2915044 B	05-07-1999
		JP 3022961 A	31-01-1991
		NZ 232432 A	25-09-1991
		NZ 232433 A	21-12-1990
		NZ 232434 A	25-09-1991
		US 5525368 A	11-06-1996
		US 5569483 A	29-10-1996
		US 5543162 A	06-08-1996
		US 5366755 A	22-11-1994
		US 5354424 A	11-10-1994



## Patentansprüche:

## 1. Verfahren zur Depolymerisation von heißwasser-flockbaren

Celluloseethern durch hydrolytischen Abbau mittels Säuren, dadurch

- 5 gekennzeichnet, dass der Abbau bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers als konzentrierter, wässriger Slurry durchgeführt wird und dass dem konzentrierten, wässrigen Slurry vor, während und/oder nach der Depolymerisation in saurem oder neutralem Milieu zusätzlich Oxidationsmittel zugesetzt werden.

10

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Celluloseether Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxyethylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Ethylhydroxyethyl- oder Ethylmethylcellulose eingesetzt wird.

- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der abgebaute Celluloseether eine Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C von  $\leq 50$  mPas aufweist.

4. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, 20 dadurch gekennzeichnet, dass als Säuren Mineralsäuren und/oder organische Säuren eingesetzt werden.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als 25 Mineralsäuren Salz-, Schwefel-, Salpeter- und/oder Phosphorsäure eingesetzt werden.

6. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, 30 dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Celluloseether maximal 10:1 beträgt.

7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Peroxoverbindungen, Perborate, Natriumchlorit, Halogene und/oder Halogenoxide eingesetzt werden.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.

5 9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseether, eingesetzt wird.

10 10. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Depolymerisation der abgebaute Celluloseester mit mindestens einer wässrigen Lösung eines basischen Salzes bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des abgebauten Celluloseethers gewaschen wird, um die wässrige Lösung des abgebauten Celluloseethers auf einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,0 einzustellen.

15 11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Salz Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat und/oder Natriumhydrogensulfat eingesetzt wird.

20 12. Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, von  $\leq 50$  mPas, erhältlich durch ein Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche.

25 13. Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, von  $\leq 50$  mPas, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Weißgrad, bestimmt durch Messung der Remission in % bei 447 nm gegen Weißstandard (Emaile-Weißstandard; Einstellung Remission = 71,5 %), aufweisen, der über 50 % liegt, bei einer Korngrößenverteilung, bei der der Anteil an Teilchen mit einer Größe von  $< 125 \mu\text{m}$  maximal 50 % beträgt.

30

14. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß Anspruch 13, mit einer Höppler-Viskosität von 5 bis 50 mPas, dadurch gekennzeichnet, dass der Weißgrad,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

bestimmt durch Messung der Remission in % bei 447 nm gegen Weißstandard (Emaille-Weißstandard; Einstellung Remission = 71,5 %), über 60 % liegt.

- 
15. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch  
5 gekennzeichnet, dass sie einen Salzgehalt aufweisen, der unter 0,4 Gew.-% liegt.
16. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß mindestens einem der Ansprüche  
13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Anteil an Methoxygruppen im  
Bereich von 28 bis 32 Gew.-% und einen Anteil an Hydroxypropylgruppen im  
10 Bereich von 5 bis 9 Gew.-% aufweisen.
17. Verwendung der Methylhydroxypropylcellulosen gemäß mindestens einem  
der Ansprüche 13 bis 16, zum Beschichten von Arzneimitteln bzw. Saatgut sowie  
zum Einsatz in Kosmetika, Lebensmitteln oder bei der  
15 Suspensionspolymerisation.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Niederviskose, heißwasser-flockbare Celluloseether, Verfahren zu deren Herstellung durch Depolymerisation sowie deren Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft niederviskose, heißwasser-flockbare Celluloseether von hoher Reinheit und hohem Weißgrad, Verfahren zur Herstellung dieser Celluloseether durch Depolymerisation mittels sauer katalysiertem, hydrolytischem Abbau, gegebenenfalls in Gegenwart eines Oxidationsmittels, sowie deren Verwendung.

10

Der Abbau von Celluloseethern mit hohen Polymerisationsgraden ist seit langem bekannt und kann auf mannigfaltige Art erreicht werden. Insbesondere der Abbau zu niedrigstviskosen Produkten hat dabei große Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da diese Produkte unter anderem als Coatingmaterial für Pharmawirkstoffe oder Saatgut, aber auch z. B. in der Suspensionspolymerisation, vorteilhaft eingesetzt werden können. Als niedrigstviskose Produkte werden im folgenden Celluloseether bezeichnet, deren Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, nicht mehr als 50 mPas beträgt.

15

20

Die zum Abbau von Celluloseethern eingesetzten Verfahren umfassen neben der sauer katalysierten hydrolytischen Spaltung der acetalischen Bindung u.a. den oxidativen Abbau sowie den Abbau durch energiereiche Strahlung oder Mikroorganismen/Enzyme.

25

Der Viskositätsabbau von Celluloseethern durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung wird zum Beispiel in der DE-A-44 34 280 und der US-A-2 895 891 beschrieben. Salzfreie Celluloseether werden bei der Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen auch vernetzt statt abgebaut. Nachteile des Verfahrens sind im wesentlichen die Produktion uneinheitlichen Materials (Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von bestrahlter Schichtdicke, Eindringtiefe der Strahlung, Strahlungsintensität), die fehlende Möglichkeit, Reaktionsnebenprodukte aus dem

30

Gemisch zu entfernen sowie die allgemein der öffentlichen Kritik ausgesetzte Strahlenbehandlung.

Verfahren zum oxidativen Abbau von Celluloseethern werden unter anderem in  
5 der US-A-2 912 431, der US-A-4 316 982, der CH-B-461 455, der  
DE-A-20 16 203 und der GB-B-953 944 beschrieben.

Die US-A-2 912 431 beschreibt ein Verfahren, bei dem Hypohalite, Peroxide oder  
Periodate Carboxymethylcellulosen in einem Gemisch mit wäßrigem Alkohol bei  
10 40 bis 80°C unter gleichzeitiger Bleichung abbauen.

Der Abbau von wasserfeuchten Celluloseethern mit einem Trockengehalt von 40  
bis 75 % mit Ozon/Luft/Sauerstoff-Gemischen bei 0 bis 60°C wird in der  
US-A-4 316 982 beschrieben. Die CH-B-461 455 beschreibt ein Verfahren, bei  
dem der Celluloseether bei einem maximalen Wassergehalt von 75 % mit 0,1 bis  
15 10 %iger wäßriger Wasserstoffperoxid-Lösung gemischt wird. Das resultierende  
Gemisch wird dann bei 100 bis 250°C oxidativ abgebaut und getrocknet, bis das  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verbraucht ist.

In der DE-A-20 16 203 wird ein Verfahren zum Abbau von Celluloseethern  
beschrieben, bei dem ein weitestgehend trockenes Pulver mit einem maximalen  
20 Wassergehalt von 5 % mit einer Hydrogenperoxid-Lösung gemischt und bei 50  
bis 150°C abgebaut wird.

In der GB-B-953 944 wird die Reduktion der Viskosität wasserlöslicher, nicht-  
ionischer Celluloseether im trockenen oder befeuchteten Zustand durch  
Umsetzung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei erhöhten Temperaturen erreicht.

25 Der oxidative Abbau der Celluloseether führt dabei in der Regel zur Bildung  
zahlreicher Nebenprodukte.

Falls der Abbau an feuchtem oder fertigem Produkt ohne nachgeschalteten  
Reinigungsschritt erfolgt, um die Ausbeute zu optimieren, werden die gebildeten  
30 Nebenprodukte aus dem depolymerisierten Produkt nicht mehr entfernt. Durch  
oxidativen Abbau hergestellte niedrigstviskose Celluloseether sind aufgrund der  
drastischen Reaktionsbedingungen normalerweise gefärbt.



Einfache hydrolytische Abbauprozesse mit anorganischen oder organischen Säuren werden zum Beispiel in der US-A-1 679 943, der US-A-1 943 461, der EP-B-0 497 985 und der EP-A-0 210 917 beschrieben.

5 In der US-A-1 943 461 werden die vorgemahlenen Celluloseether mit verdünnten Säuren oder deren Mischungen (Konzentration 0,5 bis 5%, ein Vielfaches des Gewichtes des abzubauenen Celluloseethers) in einem geschlossenen Druckkessel für 20 bis 60 Minuten bei 0,7 bis 5,2 bar Druck und Temperaturen von 115 bis 160°C abgebaut. In der US-A-1 679 943 wird der Abbau von Celluloseethern mit unterschiedlichen Säuregemischen beschrieben, wobei weder  
10 ein Druckkessel noch eine erhöhte Temperatur benötigt wird. Insbesondere bei Raumtemperatur resultieren daraus jedoch unakzeptabel lange Reaktionszeiten, die im Bereich von mehreren Tagen liegen können.

15 In der EP-B-0 497 985 werden Zellstoffe mit niedriger Kupferzahl, d.h. hohem  $\alpha$ -Cellulosegehalt, gewaschen, getrocknet, gemahlen und mit einer 0,5 gew.-%igen wässrigen HCl-Lösung bei einer Temperatur von etwa 70°C versetzt. Eine wichtige Rolle bei diesem Verfahren spielt der Wassergehalt des Celluloseethers. Er darf einerseits bei der Trocknung nicht unter 1 % sinken, da eine zu starke Trocknung zu einer Verhornung und Gelbfärbung der Produkte  
20 führt, andererseits aber während des Abbaus nicht mehr als 5 % betragen, da bei niedermolekularen Celluloseethern wesentliche Mengen Wasser die Gelbildung begünstigen. Die resultierenden Celluloseether weisen sehr niedrige Viskositäten auf (< 20 mPas, 2,0 %ig bei 20°C). Ein ähnliches Verfahren wird in der EP-A-0 210 917 beschrieben. Dort wird ein Celluloseetherpulver, das 3 bis 8 %  
25 Wasser enthält, mit 0,1 bis 1 Gew.-% einer wässrigen HCl-Lösung bei 40 bis 85°C abgebaut.

Insbesondere der Abbau zu niedrigstviskosen Produkten hoher Reinheit kann auch durch den Einsatz von HCl als Gas erreicht werden. Derartige Verfahren  
30 werden zum Beispiel in der US-A-3 391 135 und der US-A-4 061 859 beschrieben.

Die US-A-3 391 135 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseethern mit Lösungsviskositäten von weniger als 10 mPas (2,0 %ig bei 20°C) aus höherviskosen Celluloseether-Pulvern mit Wassergehalten kleiner 5 % bei 30 bis 80°C. Überschüssiges HCl-Gas wird entfernt und der Celluloseether dann durch

5 Untermischen einer schwachen Base neutralisiert.

Gemäß der US-A-4 061 859 werden Celluloseether als trockene Pulver, mit einem Wassergehalt von 0,01 bis 5 Gew.-%, mit Halogenwasserstoff bei 15 bis 80°C abgebaut und dann durch Untermischen von Natriumbicarbonat oder Einleitung von Ammoniakgas neutralisiert. Die Bleichung des gewonnenen

10 Materials wird mit Schwefeldioxidgas erreicht, mit dem das abgebaute Material nach der Depolymerisierungsstufe in Kontakt gebracht wird. Mit diesem Verfahren können Celluloseether zu niedrigstviskosen Produkten abgebaut werden, deren Startviskosität mehrere Hunderttausend mPas betragen hat. Die der Depolymerisation nachgeschaltete Bleichstufe ermöglicht eine Farbaufhellung der  
15 Produkte.

Der hydrolytische Abbau ist funktionsgruppenneutral und schonend und kann zur Herstellung niedrigstviskoser Produkte eingesetzt werden. Befindet sich der abzubauen Celluloseether jedoch in größerer Verdünnung in wäßrigem

20 Medium, sind Ausbeuteverluste durch teilweise Lösung des Materials kaum zu vermeiden. Baut man dagegen vollständig aufgearbeitete, gemahlene und getrocknete Celluloseether mit wenig wäßrigem oder gasförmigem HCl ab, muß durch Abmischung mit schwachen Basen neutralisiert werden. Das erhöht den Salzgehalt des fertigen Produkts und Reaktionsnebenprodukte werden nicht aus  
25 dem Produkt entfernt. Ist der Wassergehalt während des Abbaus zu hoch, kann man partielle Anlösung und Verklebung des Materials nur schwer vermeiden. Die gleichmäßige Verteilung der geringen Säuremengen und ein möglichst uniformer Polymerisationsgrad sind dann ebenfalls schwer zu realisieren. Bei besonders schonender Reaktionsführung kann eine Gelbfärbung nur reduziert, nicht aber  
30 unterdrückt werden. Eine nachträgliche Bleiche der Produkte erhöht zwar den Weißgrad des Materials, bedeutet aber einen zusätzlichen Verfahrensschritt und führt nicht zu einer Entfernung der gebildeten Nebenprodukte.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Depolymerisation von Celluloseethern zur Verfügung zu stellen, das nicht die genannten Nachteile des Standes der Technik aufweist.

Insbesondere wurde nach Möglichkeiten gesucht, niedrigstviskose Celluloseether  
5 herzustellen, die neben möglichst uniformen Polymerisationsgraden und geringen Nebenprodukt-Bestandteilen einen sehr geringen Salzgehalt und einen hohen Weißgrad besitzen und klare Lösungen mit hohen Transmissionswerten liefern sollten, so daß sie insbesondere im Bereich Pharmacoating (Tabletten, Dragees, Kapseln), Kosmetik, Lebensmittel und Suspensionspolymerisation vorteilhaft  
10 eingesetzt werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Depolymerisation von heißwasser-flockbaren Celluloseethern durch hydrolytischen Abbau mittels Säuren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Abbau bei einer Temperatur  
15 oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers als konzentrierter, wäßriger Slurry durchgeführt wird.

Als Celluloseether können dabei alle bekannten Celluloseether eingesetzt werden, die heißwasser-flockbar sind.  
20

Bevorzugt sind Alkylcellulosen, wie z.B. Methyl-, Ethyl- und Propylcellulose, sowie Mischether derselben, wie z.B. Hydroxyethylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Ethylhydroxyethyl- und Ethylmethylcellulose.

25 Die Herstellung und Aufarbeitung der zum Abbau eingesetzten Celluloseether ist in keinsten Weise beschränkt. Sie können nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt und aufgearbeitet werden (Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie; Band 9, "Celluloseether", Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage 1975, S. 192 ff).

30 Der Polymerisationsgrad sowie die Viskosität der einzusetzenden Celluloseether ist ebenfalls in keinsten Weise beschränkt. Bevorzugt sollte jedoch zum Abbau ein Celluloseether eingesetzt werden, dessen Polymerisationsgrad nicht zu weit von

dem Polymerisationsgrad entfernt liegt, der durch die Depolymerisation erreicht werden soll.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden durch das erfindungsgemäße Verfahren niedrigstviskose Celluloseether hergestellt, die Höppler-Viskositäten, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C von  $\leq 50$  mPas aufweisen.

10 Geeignete Säuren für den hydrolytischen Abbau sind Mineralsäuren, aber auch starke organische Säuren sowie Gemische derselben. Mineralsäuren sind jedoch bevorzugt.

15 Als Mineralsäuren werden besonders bevorzugt Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure sowie Phosphorsäure eingesetzt. Es können aber auch Gemische derselben verwendet werden.

20 Als starke organische Säuren werden vorzugsweise Trifluoressigsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Maleinsäure sowie Benzoesäure eingesetzt. Es können aber auch Gemische derselben verwendet werden.

25 Der sauer katalysierte hydrolytische Abbau wird erfindungsgemäß oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers durchgeführt. Bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 70 bis 105°C.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren ist darüber hinaus dadurch gekennzeichnet, daß der Abbau als konzentrierter Slurry durchgeführt wird. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Celluloseether maximal 10:1, besonders bevorzugt maximal 7:1 und insbesondere maximal 5:1. Die Verwendung möglichst geringer Mengen Wasser als Suspensionsmittel führt zu sehr niedrigen Ausbeuteverlusten, die im allgemeinen durch das Lösen niedrigviskoser Bestandteile hervorgerufen werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden dem konzentrierten, wäßrigen Slurry vor, während und/oder nach der Depolymerisation in saurem oder neutralem Milieu zusätzlich Oxidationsmittel zugesetzt.

- 5 Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise Wasserstoffperoxid sowie deren Salze, andere Peroxoverbindungen, wie z.B. Natriumperoxosulfat, Perborate (auch in Kombination mit Aktivatoren wie TAED), Natriumchlorit, Halogene, Halogenoxide sowie andere, zur Bleichung eingesetzte Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ).

10

Die Oxidationsmittel werden dabei im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseether, eingesetzt.

- 15 Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von Oxidationsmitteln bereits in geringen Mengen von deutlich unter einem Prozent, vorzugsweise während des hydrolytischen Abbaus, neben einer Viskositätsverminderung dazu führt, daß Reaktionsnebenprodukte, die normalerweise zumindest teilweise auf dem Celluloseether adsorbiert werden und eine Färbung desselben verursachen, durch Oxidation in eine besser wasserlösliche Form überführt werden. Dies führt zu einer verbesserten Abtrennung der Nebenprodukte vom depolymerisierten Celluloseether. Folglich führt der Einsatz von Oxidationsmitteln, wie zum Beispiel  $H_2O_2$ , zu einer Verbesserung des Weißgrades der Produkte bei gleichzeitiger Erhöhung des Uniformitätsgrades. Darüber hinaus sorgt der Zusatz von
- 20 Oxidationsmitteln für eine zusätzliche Reduktion der Endviskosität unter ansonsten identischen Bedingungen. Es kann also bei definierter Zielviskosität im Vergleich zur Durchführung des Verfahrens ohne Zusatz von Oxidationsmitteln die Reaktionszeit verkürzt und/oder die Säuremenge verringert werden.

25

- 30 Grundsätzlich ist die Zugabe des Oxidationsmittels auch vor oder nach dem hydrolytischen Abbau mittels Säuren denkbar, bevorzugt ist jedoch die Zugabe im Verlauf der Depolymerisation.

Der Abbau und die zusätzliche Farbaufhellung durch Oxidation und/oder Nebenproduktentfernung können entweder in einem Schritt durchgeführt werden, oder aber auch nacheinander erfolgen, und zwar sowohl im sauren Milieu als auch nach erfolgter (Teil-)Neutralisation.

- 5 Des weiteren kann der Abbau sowohl an fertig konfektioniertem Produkt als auch an feuchter Rohware mit üblichem Feuchtigkeitsgehalt durchgeführt werden. Da eine nachgeschaltete Trocknung und Mahlung zur Konfektionierung des Produktes notwendig ist, ist es bevorzugt, für den Abbau feuchte Rohware zu verwenden, wie sie in Produktionsprozessen anfällt.

10

Der Abbau kann beispielsweise an Stelle des letzten Auswaschungsschrittes bei zum Teil reduziertem Salzgehalt durchgeführt werden, da überschüssiges Salz der Umsetzung zum Celluloseether durch den wäßrigen Slurry ebenfalls entfernt wird. Es resultieren Produkte mit äußerst geringem Salzgehalt.

15

Die wäßrigen Lösungen der abgebauten Celluloseether weisen in der Regel durch Generierung saurer Gruppen am Celluloseether-Grundgerüst schwach saure pH-Werte auf. Der pH-Wert dieser Lösungen kann auf einen weitgehend neutralen pH von 5,5 bis 8,0 eingestellt werden, indem nach der Depolymerisation der abgebaute Celluloseether zur Auswaschung der Reaktionsnebenprodukte nicht mit Wasser, sondern mit einer wäßrigen Lösung mindestens eines basischen Salzes (wie zum Beispiel Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfat) bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des abgebauten Celluloseethers gewaschen wird. Ein zusätzlicher Mischungsschritt, wie in anderen Verfahren zur Einstellung eines Ziel-pH-Wertes beschrieben, entfällt. Die Base wird gleichmäßig verteilt und der Celluloseether kann im normalen Verfahren in einem oder mehreren Schritten getrocknet und gemahlen werden.

20

25

30

Die Ausbeuten des beschriebenen Verfahrens liegen, in Abhängigkeit von der angestrebten Endviskosität und der Höhe des Flockpunktes des abzubauenen Celluloseethers, im allgemeinen zwischen ca. 80 % und 96 %. Da bei der wäßrigen Aufarbeitung von Celluloseethern, in Abhängigkeit von der Viskosität, in

der Regel zwischen 3 und 8 % Waschverlust auftreten und der Abbau an Stelle eines Waschschrilles durchgeführt werden kann, sind die Ausbeuteverluste minimiert. Eine Erhöhung der Ausbeute, insbesondere bei Produkten mit hohem Flockpunkt, kann durch Erhöhung der Abbautemperatur bei Durchführung in einer Druckapparatur erreicht werden.

Die Viskosität der resultierenden Produkte kann im wesentlichen über die eingesetzte Menge Säure, die Reaktionszeit sowie gegebenenfalls die Menge zusätzlichen Oxidationsmittels gezielt eingestellt werden und ist sehr gut reproduzierbar. Aufgrund des gleichmäßigen Abbaus bei guter Durchmischung sowie Verteilung der Reaktanden weisen die Produkte nahezu einheitliche Polymerisationsgrade auf.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Celluloseether mit einer hohen Reinheit sowie einem hohen Weißgrad herstellen. Besonders gute Ergebnisse werden bei der Herstellung von Methylhydroxypropylcellulosen erzielt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, vorzugsweise von  $\leq 50$  mPas und besonders bevorzugt  $\leq 5$  mPas.

Der Weißgrad von Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Viskosität im Bereich von 5 bis 50 mPas liegt dabei vorzugsweise über 60 % und von Methylhydroxypropylcellulosen, deren Viskosität  $\leq 5$  mPas beträgt, vorzugsweise über 50 % (Grundlage: DIN-Norm 5033). Da der Weißgrad unter anderem abhängig ist von der Korngrößenverteilung des Celluloseethers, beziehen die angegebenen Werte sich auf Produkte, deren Anteil an Teilchen mit einer Größe von  $< 125 \mu\text{m}$  bei maximal 50 %, vorzugsweise jedoch unter 10 % liegt.

Der Salzgehalt der hergestellten Celluloseether liegt vorzugsweise unter 0,4 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,2 Gew.-% und insbesondere unter 0,1 Gew.-%.

Besonders bevorzugt sind Methylhydroxypropylcellulosen, deren Anteil an Methoxygruppen im Bereich von 28 bis 32 Gew.-% und deren Anteil an Hydroxypropylgruppen im Bereich von 5 bis 9 Gew.-% liegt.

- 5 Die beschriebenen Celluloseether eignen sich aufgrund ihrer hohen Reinheit sowie ihres hohen Weißgrades insbesondere zum Beschichten von Arzneimitteln bzw. Saatgut sowie zum Einsatz in Kosmetika, Lebensmitteln oder bei der Suspensionspolymerisation.
- 10 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

Die Viskositäten wurden in den Beispielen, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, 2,0 %ig (absolut trocken), in wäßriger Lösung mit einem Höppler-

- 15 Kugelfall-Viskosimeter der Firma Haake gemessen.

Die angegebenen Säuremengen bedeuten, sofern nichts anderes angegeben ist, Gewichtsprozente konzentrierte HCl (37 %ig), bezogen auf die Menge des eingesetzten Celluloseethers.

- 20 Beispiele 1 bis 12

In einem 30 l-Glas-Rührkessel der Firma QVF mit Flügelrührer werden 14 kg Wasser zum Sieden erhitzt. Es wird dann die entsprechende Menge konzentrierter Salzsäure langsam zugegeben und 5 kg (absolut trocken)

- 25 Startmaterial als wasserfeuchte Ware (Trockengehalt ca. 60 %) eingestreut. Darauf wird über einen Tropftrichter 50 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100 %) als wäßrige Lösung beliebiger Konzentration eingeführt, was einer Einsatzmenge von 1 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseether, entspricht.

- Es wird die in Tabelle 1 angegebene Zeit bei 90 bis 100°C gerührt und dann
- 30 durch langsame Zugabe einer äquimolaren Menge verdünnter Natronlauge (1 Teil konzentrierte NaOH (50 %ig) + 3 Teile Wasser) im Verlauf von 30 Minuten auf pH 6,5 bis 7,5 neutralisiert.



Das resultierende Produkt wird heiß über eine Glasfritte mit entsprechender Porengröße abgenutscht und mit wenig kochendem Wasser nachgewaschen, um die zum Teil erheblich gefärbten Suspensionsmittelreste aus dem Produkt zu entfernen. Das Produkt wird dann getrocknet und auf einer handelsüblichen

- 5 Mühle zerkleinert. Dabei werden die Mahlparameter so gewählt, daß das resultierende Granulat folgende Korngrößenverteilung aufweist:

> 500 µm                      < 5 %  
 500 – 125 µm                > 85 %  
 < 125 µm                    < 10 %

- 10 Aus dem Granulat werden die analytischen Kenndaten bestimmt, die in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Tabelle 1: Sauer katalysierter Abbau heißwasser-flockbarer Celluloseether (MHPC) mit und ohne zusätzliches Oxidationsmittel

15

Bsp. Nr.	Ausgangs-material <sup>1)</sup>	HCl [Gew.-%] <sup>2)</sup>	Zeit [h]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Weißgrad Pulver [%] <sup>3)</sup>	Viskosität [mPas]	Salz [%] <sup>4)</sup>	Transm. [%] <sup>5)</sup>	
						2,0 %		578	415
1	A	8	0,5	-	57	13,3	0,04	95	87
2	A	8	0,5	+	61	9,4	0,06	96	92
3	A	16	1	-	49	3,4	0,04	96	87
4	A	16	1	+	55	2,9	0,04	96	89
5	B	4	0,5	-	51	17,4	0,04	92	82
6	B	4	0,5	+	71	11,6	0,04	92	87
7	B	4	0,5	+ <sup>b)</sup>	62	12,0	0,04	95	87
8	B	4	0,5	- <sup>c)</sup>	69	11,3	0,04	95	90
9	C	8	0,5	-	60	23,1	0,16	95	87
10	C	8	0,5	+	61	10,8	0,09	95	90
11	C	16	0,5	-	59	9,6	0,09	94	87
12	C	16	0,5	+	59	5,3	0,04	95	90

- 1) A Linterszellstoff 1, Methylhydroxypropylcellulose,  $\text{OCH}_3 = 30,0 \%$ ,  
 $\text{OC}_3\text{H}_6 = 7,2 \%$ ; wasserfeuchte Rohware, Trockengehalt ca. 61 %,
 Startviskosität vor Abbau (1,9 % absolut trocken): 340 mPas
- 5 B Linterszellstoff 2, Methylhydroxypropylcellulose,  $\text{OCH}_3 = 29,1 \%$ ,  
 $\text{OC}_3\text{H}_6 = 6,5 \%$ ; wasserfeuchte Rohware, Trockengehalt ca. 56 %,
 Startviskosität vor Abbau (1,9 %, absolut trocken): 50 mPas
- C Linterszellstoff 3, Methylhydroxypropylcellulose,  $\text{OCH}_3 = 29,8 \%$ ,  
 $\text{OC}_3\text{H}_6 = 6,9 \%$ ; wasserfeuchte Rohware, Trockengehalt ca. 62 %,
 Startviskosität vor Abbau (1,9 %, absolut trocken): 35000 mPas
- 10 2) Gewichtsprozent konz. Salzsäure (37 %ig), bezogen auf den  
 Celluloseether (atro)
- 3) Grundlage: DIN-Norm 5033; gemessen mit Farbmeßgerät LF 90 (Hersteller  
 Dr. Bruno Lange) gegen Weißstandard (Emaille-Weißstandard; Einstellung  
 Remission = 71,5 %) durch Messung der Remission in % bei definierter  
 15 Wellenlänge; Universalmeßeinheit UME 3, Farbmeßkopf LF 90,  
 Meßgeometrie  $0^\circ/45^\circ$ , Normallichtart C, Küvette aus Glas, Blaufilter  
 BG12/5 (447 nm), Lichtschutzkappe  $d = 50 \text{ mm}$
- 4) NaCl-Gehalt durch Neutralisation von Salzsäure mit Natronlauge
- 5) Transmission, gemessen in 1,0 %iger wäßriger Lösung (absolut trocken)  
 20 bei 578 nm und 415 nm gegen Wasser als Standard
- 6) unter Zusatz von 10 g  $\text{H}_2\text{O}_2$
- 7) unter Zusatz von 50 g  $\text{NaClO}_2$

#### Beispiele 13 und 14

25

Es wird wie bei Beispiel 1 bis 12 beschrieben verfahren, mit der Ausnahme, daß  
 25 kg statt 14 kg Wasser vorgelegt und für den Abbau 3,75 kg (atro) feuchte  
 Rohware verwendet werden.

Tabelle 2: Sauer katalysierter Abbau heißwasser-flockbarer Celluloseether (MHEC) mit und ohne zusätzliches Oxidationsmittel

Bsp. Nr.	Ausgangsmaterial <sup>1)</sup>	HCl [Gew.-%]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Viskosität [mPas]	Salz [%]	Transm. [%]	
					2,0 %		578	415
13	D	16	1,0	-	8,3	0,01	94	88
14	D	16	1,0	+	7,0	0,01	96	91

- 5 <sup>1)</sup> D Linterszellstoff 4, Methylhydroxyethylcellulose, OCH<sub>3</sub> = 27,8 %, OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 5,1 % (lufttrocken bei 1,4 % Feuchtigkeitsgehalt); wasserfeuchte Rohware, Trockengehalt ca. 59 %, Startviskosität vor Abbau (1,9 %, absolut trocken): 176 000 mPas

## Patentansprüche:

- 5     1.     Verfahren zur Depolymerisation von heißwasser-flockbaren Celluloseethern durch hydrolytischen Abbau mittels Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß der Abbau bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers als konzentrierter, wäßriger Slurry durchgeführt wird.
- 10    2.     Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Celluloseether Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxyethylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Ethylhydroxyethyl- oder Ethylmethylcellulose eingesetzt wird.
- 15    3.     Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der abgebaute Celluloseether eine Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C von  $\leq 50$  mPas aufweist.
- 20    4.     Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuren Mineralsäuren und/oder organische Säuren eingesetzt werden.
- 25    5.     Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Mineralsäuren Salz-, Schwefel-, Salpeter- und/oder Phosphorsäure eingesetzt werden.
- 30    6.     Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Celluloseether maximal 10:1 beträgt.
7.     Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem konzentrierten, wäßrigen Slurry vor, während

und/oder nach der Depolymerisation in saurem oder neutralem Milieu zusätzlich Oxidationsmittel zugesetzt werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als  
5 Oxidationsmittel Peroxoverbindungen, Perborate, Natriumchlorit, Halogene und/oder Halogenoxide eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als  
10 Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseether, eingesetzt wird.
- 15 11. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Depolymerisation der abgebaute Celluloseester mit mindestens einer wäßrigen Lösung eines basischen Salzes bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des abgebauten Celluloseethers gewaschen wird, um die wäßrige Lösung des abgebauten Celluloseethers auf  
20 einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,0 einzustellen.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Salz Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat und/oder Natriumhydrogensulfat eingesetzt wird.
- 25 13. Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, von  $\leq 50$  mPas, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Weißgrad aufweisen, der über 50 % liegt, bei einer Korngrößenverteilung, bei der der Anteil an Teilchen mit einer Größe von  
30  $< 125 \mu\text{m}$  maximal 50 % beträgt.

14. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß Anspruch 13, mit einer Höppler-Viskosität von 5 bis 50 mPas, dadurch gekennzeichnet, daß der Weißgrad über 60 % liegt.
- 5 15. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Salzgehalt aufweisen, der unter 0,4 Gew.-% liegt.
- 10 16. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß mindestens einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Anteil an Methoxygruppen im Bereich von 28 bis 32 Gew.-% und einen Anteil an Hydroxypropylgruppen im Bereich von 5 bis 9 Gew.-% aufweisen.
- 15 17. Verwendung der Methylhydroxypropylcellulosen gemäß mindestens einem der Ansprüche 13 bis 16, zum Beschichten von Arzneimitteln bzw. Saatgut sowie zum Einsatz in Kosmetika, Lebensmitteln oder bei der Suspensionspolymerisation.

## (12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization

WIPO

International Bureau

(43) International publication date

PCT

(10) International publication number

15 March 2001 (15.03.2001)

WO 01/18062 A1

(51) International patent classification<sup>7</sup>:  
11/08

C08B 11/20,

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (US only): HAMMES, Alf  
[DE/DE]; Marie-Juchacz-Strasse 21, 55252 Mainz-  
Kastel (DE).

(21) International application number: PCT/EP00/08538

(22) International filing date: 1 September 2000 (01.09.2000)

(81) Designated states (national): JP, KR, MX, US.

(25) Language of filing:

German

(84) Designated states (regional): European Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE).

(26) Language of publication:

German

(30) Data relating to the priority:

199 41 893.4 3 September 1999 (03.09.1999)

DE

Published:

- With the International Search Report.

(71) Applicant (for all designated States except US): CLARIANT  
GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am  
Main (DE).For an explanation of the two-letter codes and the other  
abbreviations, reference is made to the explanations  
("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") at the  
beginning of each regular edition of the PCT Gazette.

As printed

WO 01/18062 A1

(54) Title: LOW-VISCOUS CELLULOSE ETHERS THAT FLOCCULATE IN HOT WATER, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: NIEDERVISKOSE, HEISSWASSER-FLOCKBARE CELLULOSEETHER, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG DURCH DEPOLYMERISATION SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to low-viscous cellulose ethers that flocculate in hot water and that have a high degree of purity and whiteness. The invention also relates to a method of producing the same by acidic-catalyzed hydrolytic depolymerization in the presence of an oxidation agent, as well as to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft niederviskose, heisswasser-flockbare Celluloseether von hoher Reinheit und hohem Weissgrad, Verfahren zu deren Herstellung durch Depolymerisation mittels sauer katalysiertem, hydrolytischem Abbau, gegebenenfalls in Gegenwart eines Oxidationsmittels sowie deren Verwendung.

PAGE BLANK

THIS PAGE BLANK (USPTO)



WO 01/18062

14

CT/EP00/08538

**REPLACED BY  
ART 34 AMDT**

Patent claims:

1. A process for the depolymerization of hot water-coagulable cellulose ethers by hydrolytic degradation by means of acids, characterized in that the degradation  
5 is carried out at a temperature above the cloud point of the cellulose ether as concentrated aqueous slurry.
2. The process as claimed in claim 1, characterized in that methyl-, ethyl-, propyl-, hydroxyethylmethyl-, hydroxypropylmethyl-, ethylhydroxyethyl- or  
10 ethylmethylcellulose is employed as cellulose ether.
3. The process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the degraded cellulose ether has a Höppler viscosity, measured as 2.0% solution (absolutely  
15 dry) in water at 20°C, of  $\leq 50$  mPas.
4. The process as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that mineral acids and/or organic acids are employed as acids.
5. The process as claimed in claim 4, characterized in that hydrochloric,  
20 sulfuric, nitric and/or phosphoric acids are employed as mineral acids.
6. The process as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that the ratio of water to cellulose ether does not exceed 10:1 by  
25 weight.
7. The process as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that in addition oxidizing agents are added to the concentrated aqueous slurry before, during and/or after the depolymerization in acidic or neutral  
30 medium.
8. The process as claimed in claim 7, characterized in that peroxo compounds, perborates, sodium chlorite, halogens and/or halogen oxides are employed as oxidizing agents.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

9. The process as claimed in claim 8, characterized in that hydrogen peroxide is employed as oxidizing agent.
10. The process as claimed in at least one of claims 7 to 9, characterized in that the oxidizing agent is employed in an amount of from 0.01 to 20% by weight based on the cellulose ether.
11. The process as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that, after the depolymerization, the degraded cellulose ether is washed with at least one aqueous solution of a basic salt at a temperature above the cloud point of the degraded cellulose ether in order to adjust the aqueous solution of the degraded cellulose ether to a pH in the range from 5.5 to 8.0.
12. The process as claimed in claim 11, characterized in that sodium carbonate, sodium bicarbonate, sodium sulfate and/or sodium bisulfate is employed as salt.
13. A methylhydroxypropylcellulose with a Höppler viscosity, measured as 2.0% solution (absolutely dry) in water at 20°C, of  $\leq 50$  mPas, characterized in that it has a whiteness which is above 50%, with a particle size distribution in which the proportion of particles with a size of  $< 125 \mu\text{m}$  does not exceed 50%.
14. A methylhydroxypropylcellulose as claimed in claim 13, with a Höppler viscosity of from 5 to 50 mPas, characterized in that the whiteness is above 60%.
15. A methylhydroxypropylcellulose as claimed in claim 13 or 14, characterized in that it has a salt content of less than 0.4% by weight.
16. A methylhydroxypropylcellulose as claimed in at least one of Claims 13 to 15, characterized in that it has a content of methoxy groups in the range from 28 to 32% by weight and a content of hydroxypropyl groups in the range from 5 to 9% by weight.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

17. The use of the methylhydroxypropylcelluloses as claimed in at least one of claims 13 to 16 for coating pharmaceuticals or seeds and for use in cosmetics, foodstuffs or in suspension polymerization.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**10/070071**  
JC19 REC'D PCT/PTO 01 MAR 2002IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. :

U.S. National Serial No. :

Filed :

PCT International Application No. : PCT/EP00/08538

VERIFICATION OF A TRANSLATION

I, Susan POTTS BA ACIS

Director to RWS Group plc, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare:

That the translator responsible for the attached translation is knowledgeable in the German language in which the below identified international application was filed, and that, to the best of RWS Group plc knowledge and belief, the English translation of the amended sheets of the international application No. PCT/EP00/08538 is a true and complete translation of the amended sheets of the above identified international application as filed.

I hereby declare that all the statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application issued thereon.

Date: 28 February 2002

Signature of Director :

For and on behalf of RWS Group plc

Post Office Address :

Europa House, Marsham Way,  
Gerrards Cross, Buckinghamshire,  
England.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10/070071

Applicant's or agent's file reference 1999DE507	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08538	International filing date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)	Priority date (day/month/year) 03 September 1999 (03.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08B 11/20		
Applicant CLARIANT GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of <u>3</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II <input type="checkbox"/> Priority
III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 20 March 2001 (20.03.01)	Date of completion of this report 20 November 2001 (20.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08538

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages \_\_\_\_\_ 1-13 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_ 1-17 \_\_\_\_\_, filed with the letter of 25 September 2001 (25.09.2001)
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.  
These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-11, 16	YES
	Claims	12-15, 17	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-11	YES
	Claims	16	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations****1. Citations**

(a) This report makes reference to the following documents:

**D1 US-A-1 943 461**

**D2 GB-A-342 391**

**D3 EP-A-0 497 985**

**D4 US-A-5 719 274.**

(b) In the following explanations, page or column A, lines B to C, is cited as A/B-C. Blank lines are also counted as lines.

**2. Novelty**

(a) **D1** is considered to be the closest prior art for the method claims. **D1** describes the reduction of the viscosity of cellulose ethers as a result of treatment with aqueous acid. In the examples ethylcellulose or benzylcellulose were hydrolysed with aqueous HCl or aqueous oxalic acid. Clear, colourless films are produced from the products (2/32-33). It is clear that the reaction occurs in

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

suspension from the details that the cellulose ether should be preferably used in a finely-ground form (1/33-37) and the ether can be treated beforehand with a swelling agent (1/45-48).

The subject matter of these claims differs from the disclosure in **D1** (or **D2**) in that this document does not provide the breakdown of cellulose ether by combining an acid and an oxidation agent

The subject matter of Claims 1 to 11 is therefore novel.

- (b) **D3** is considered to be the closest prior art for the current product and use claims. In Examples 4 and 5 of **D3** MHPC (methylhydroxypropyl cellulose) was ground to a particle size of approximately 50  $\mu\text{m}$  and depolymerised with 12% HCl (0.003 part by weight per parts by weight MHPC) until the 2% aqueous solution had a viscosity of 6cSt at 20°C. The yellow index of the products was 8.0 or 7.0 (7/7-54). This low value for the yellow index could be a whiteness of over 50%. A lack of impurities (in this case the salt content below 0.4 wt.%) cannot impart novelty to MHPC. This point also applies, in principle to the colouring impurities.

The subject matter of Claims 12 to 15 and 17 is therefore not novel in view of **D3**.

In this regard the applicant should note that the grain size distribution given in present Claim 13 is not that of the claimed product but that at which its whiteness is determined (also 9/22-28 of the present description). The grain size distribution

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



cannot therefore distinguish the subject matter of this claim from the subject matter disclosed in **D3**.

**3. Inventive step**

- (a) The subject matter of Claims 1 to 11 differs from the disclosure in **D1** or **D2** in that these documents do not provide the breakdown of cellulose ether by combining acid and an oxidation agent.
- (b) According to 7/15-28 of the present application, the addition of an oxidation agent to the acid produces, *inter alia* a product with a higher level of whiteness. This point is confirmed by the current examples (table 1 on page 11). This effect could not be derived obviously from the prior art. Moreover, the prior art always describes breakdown by oxidation and by (acidic) hydrolysis as alternatives and never as complementary measures.

The subject matter of Claims 1 to 11 therefore involves an inventive step.

- (c) **D3** does not disclose the substitution level of MHPC. Consequently, the subject matter of Claim 16 is novel. However, it does not involve an inventive step since MHPC types are usually depolymerised with the substitution levels mentioned in Claim 16 (**D4**, Examples 1 to 4; the weight content of the methoxypropyl and hydroxypropyl groups in the MHPC mentioned on 6/24-25 is 29.4% and 5.2% respectively). Consequently, depolymerising such a MHPC as described in **D3** was therefore obvious.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

<b>An:</b> CLARIANT GMBH Patente, Marken, Lizenzen Am Unisys-Park 1 D-65843 Sulzbach ALLEMAGNE		<b>PCT</b>  MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNGSBERICHTS (Regel 71.1 PCT)												
<table border="1"><tr><td>Clariant GmbH Patente, Marken, Lizenzen</td><td></td></tr><tr><td>Akte / Vorg.</td><td>JK</td></tr><tr><td>Eing. 21. Nov. 2001</td><td></td></tr><tr><td><input type="checkbox"/> WV</td><td></td></tr><tr><td><input checked="" type="checkbox"/> ablegen</td><td>Absenddatum</td></tr><tr><td><input checked="" type="checkbox"/> verteilen</td><td>(Tag/Monat/Jahr)</td></tr></table>		Clariant GmbH Patente, Marken, Lizenzen		Akte / Vorg.	JK	Eing. 21. Nov. 2001		<input type="checkbox"/> WV		<input checked="" type="checkbox"/> ablegen	Absenddatum	<input checked="" type="checkbox"/> verteilen	(Tag/Monat/Jahr)	20.11.2001
Clariant GmbH Patente, Marken, Lizenzen														
Akte / Vorg.	JK													
Eing. 21. Nov. 2001														
<input type="checkbox"/> WV														
<input checked="" type="checkbox"/> ablegen	Absenddatum													
<input checked="" type="checkbox"/> verteilen	(Tag/Monat/Jahr)													
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1999DE507		<b>WICHTIGE MITTEILUNG</b>												
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08538	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 03/09/1999												
Anmelder CLARIANT GMBH et al.														

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.
4. **ERINNERUNG**  
  
Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).  
  
Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.  
  
Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Aperribay, I  Tel. +49 89 2399-8154
---	--



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1999DE507	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08538	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 03/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08B11/20		
Anmelder CLARIANT GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  20/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  20.11.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Radke, M  Tel. Nr. +49 89 2399 8677



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**I. Grundlag des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-13                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-17                      eingegangen am                      27/09/2001    mit Schreiben vom    25/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                      Blatt:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



10/070071

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AM DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>1999DE507</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 08538</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>01/09/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>03/09/1999</b>
Anmelder  <b>CLARIANT GMBH</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

10/070071

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 22 NOV 2001

WIPO PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T5

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1999DE507	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08538	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 03/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08B11/20		
Anmelder CLARIANT GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
  - I ☒ Grundlage des Berichts
  - II ☐ Priorität
  - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
  - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
  - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
  - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
  - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
  - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  20/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  20.11.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Radke, M  Tel. Nr. +49 89 2399 8677 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-13                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-17                      eingegangen am                      27/09/2001    mit Schreiben vom    25/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,             Blatt:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08538

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-11, 16
	Nein: Ansprüche	12-15, 17
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	16
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-17
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der  
erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und  
Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Zitierte Literatur**

(a) Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

**D1: US-A-1 943 461**

**D2: GB-A-342 391**

**D3: EP-A-0 497 985**

**D4: US-A-5 719 274**

(b) In den folgenden Ausführungen wird Seite oder Spalte A, Zeile B bis C zitiert als A/B-C. Auch Leerzeilen werden als Zeilen gezählt.

**2. Neuheit**

(a) Dokument **D1** wird als nächstliegender Stand der Technik für die vorliegenden Verfahrensansprüche angesehen. **D1** beschreibt die Verringerung der Viskosität von Celluloseethern durch Behandlung mit wässriger Säure. In den Beispielen wurden Ethyl- bzw. Benzylcellulose mit wässriger HCl bzw. wässriger Oxalsäure hydrolysiert. Aus den Produkten können klare, farblose Folien hergestellt werden (s. 2/32-33). Aufgrund der Angaben, dass der Celluloseether vorzugsweise in feingemahlener Form eingesetzt werden soll (s. 1/33-37) und dass der Ether vorher mit einem Quellmittel behandelt werden kann (s. 1/45-48), ist es klar, dass die Reaktion in Suspension abläuft.

Der Gegenstand dieser Ansprüche unterscheidet sich von der Offenbarung in **D1** (bzw. **D2**) dadurch, dass dieses Dokument nicht den Abbau der Celluloseether durch eine Kombination von Säure und Oxidationsmittel vorsehen.

Der Gegenstand der **Ansprüche 1 bis 11** ist daher neu.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- (b) Dokument **D3** wird als nächstliegender Stand der Technik für die vorliegenden Produkt- und Verwendungsansprüche angesehen. In den Beispielen 4 und 5 von **D3** wurde MHPC (Methylhydroxypropylcellulose) auf eine Teilchengröße von etwa 50 µm gemahlen und mit 12 %iger HCl (0,003 Gew.-Teile pro Gewichtsteil MHPC) depolymerisiert, bis die 2%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 6 cst bei 20 °C besaß. Der Yellow Index der Produkte betrug 8.0 bzw. 7.0 (s. 7/7-54). Dieser niedrige Wert für den Yellow Index könnte sehr wohl einem Weißgrad von über 50 % entsprechen. Ein Mangel an Verunreinigungen (hier Salzgehalt unter 0,4 Gew.-%) kann der MHPC keine Neuheit verleihen. Dies gilt im Grunde auch für die farbgebenden Verunreinigungen.

Der Gegenstand der **Ansprüche 12-15 und 17** ist also nicht neu im Hinblick auf **D3**.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die im vorliegenden **Anspruch 13** angegebene Korngrößenverteilung nicht die des beanspruchten Produktes ist, sondern die, bei der dessen Weißgrad bestimmt wird (siehe auch 9/22-28 der vorliegenden Beschreibung). Die Korngrößenverteilung kann also den Gegenstand dieses Anspruchs nicht von dem in **D3** offenbarten unterscheiden.

### **3. Erfinderische Tätigkeit**

- (a) Der Gegenstand der **Ansprüche 1 bis 11** unterscheidet sich von der Offenbarung in **D1** bzw. **D2** dadurch, dass diese Dokumente nicht den Abbau der Celluloseether durch eine Kombination von Säure **und Oxidationsmittel** vorsehen.
- (b) Gemäß 7/15-28 der vorliegenden Anmeldung führt der Zusatz von Oxidationsmittel zur Säure u.a. zu einem Produkt mit höherem Weißgrad. Dies wird durch die vorliegenden Beispiele bestätigt (s. Tabelle 1 auf Seite 11). Dieser Effekt war nicht aus dem Stand der Technik in naheliegender Weise herleitbar. Auch beschreibt der Stand der Technik Abbau durch Oxidation und durch (saure) Hydrolyse stets als Alternativen, nie als ergänzende Maßnahmen.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Der Gegenstand der **Ansprüche 1 bis 11** beruht daher auf erfinderischer Tätigkeit.

- (c) Dokument **D3** offenbart nicht den Substitutionsgrad der MHPC. Daher ist der Gegenstand des **Anspruchs 16** neu. Er entbehrt jedoch erfinderischer Tätigkeit, da MHPC-Typen mit den in Anspruch 16 genannten Substitutionsgraden üblicherweise depolymerisiert werden (s. **D4**, Beispiel 1-4; der Gewichtsanteil der Methoxy- bzw. Hydroxypropylgruppen in der auf 6/24-25 genannten MHPC beträgt 29,4 % bzw. 5,2 %). Es war daher naheliegend, eine solche MHPC auch gemäß **D3** zu depolymerisieren.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Depolymerisation von heißwasser-flockbaren Celluloseethern durch hydrolytischen Abbau mittels Säuren, dadurch  
5 gekennzeichnet, dass der Abbau bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers als konzentrierter, wässriger Slurry durchgeführt wird und dass dem konzentrierten, wässrigen Slurry vor, während und/oder nach der Depolymerisation in saurem oder neutralem Milieu zusätzlich Oxidationsmittel zugesetzt werden.  
10
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Celluloseether Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxyethylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Ethylhydroxyethyl- oder Ethylmethylcellulose eingesetzt wird.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der abgebaute Celluloseether eine Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C von  $\leq 50$  mPas aufweist.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
20 dadurch gekennzeichnet, dass als Säuren Mineralsäuren und/oder organische Säuren eingesetzt werden.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Mineralsäuren Salz-, Schwefel-, Salpeter- und/oder Phosphorsäure eingesetzt  
25 werden.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Celluloseether maximal 10:1 beträgt.  
30
7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Peroxoverbindungen, Perborate, Natriumchlorit, Halogene und/oder Halogenoxide eingesetzt werden.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.
- 
9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseether, eingesetzt wird.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Depolymerisation der abgebaute Celluloseester mit mindestens einer wässrigen Lösung eines basischen Salzes bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des abgebauten Celluloseethers gewaschen wird, um die wässrige Lösung des abgebauten Celluloseethers auf einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,0 einzustellen.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Salz Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat und/oder Natriumhydrogensulfat eingesetzt wird.
12. Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, von  $\leq 50$  mPas, erhältlich durch ein Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche.
13. Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, von  $\leq 50$  mPas, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Weißgrad, bestimmt durch Messung der Remission in % bei 447 nm gegen Weißstandard (Emaile-Weißstandard; Einstellung Remission = 71,5 %), aufweisen, der über 50 % liegt, bei einer Korngrößenverteilung, bei der der Anteil an Teilchen mit einer Größe von  $< 125 \mu\text{m}$  maximal 50 % beträgt.
14. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß Anspruch 13, mit einer Höppler-Viskosität von 5 bis 50 mPas, dadurch gekennzeichnet, dass der Weißgrad,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

bestimmt durch Messung der Remission in % bei 447 nm gegen Weißstandard (Emaille-Weißstandard; Einstellung Remission = 71,5 %), über 60 % liegt.

- 
15. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch  
5 gekennzeichnet, dass sie einen Salzgehalt aufweisen, der unter 0,4 Gew.-% liegt.
16. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß mindestens einem der Ansprüche  
13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Anteil an Methoxygruppen im  
Bereich von 28 bis 32 Gew.-% und einen Anteil an Hydroxypropylgruppen im  
10 Bereich von 5 bis 9 Gew.-% aufweisen.
17. Verwendung der Methylhydroxypropylcellulosen gemäß mindestens einem  
der Ansprüche 13 bis 16, zum Beschichten von Arzneimitteln bzw. Saatgut sowie  
zum Einsatz in Kosmetika, Lebensmitteln oder bei der  
15 Suspensionspolymerisation.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-11, 16
	Nein: Ansprüche	12-15, 17
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	16
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-17
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der  
erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und  
Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Zitierte Literatur**

(a) Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

**D1: US-A-1 943 461**

**D2: GB-A-342 391**

**D3: EP-A-0 497 985**

**D4: US-A-5 719 274**

(b) In den folgenden Ausführungen wird Seite oder Spalte A, Zeile B bis C zitiert als A/B-C. Auch Leerzeilen werden als Zeilen gezählt.

**2. Neuheit**

(a) Dokument **D1** wird als nächstliegender Stand der Technik für die vorliegenden Verfahrensansprüche angesehen. **D1** beschreibt die Verringerung der Viskosität von Celluloseethern durch Behandlung mit wässriger Säure. In den Beispielen wurden Ethyl- bzw. Benzylcellulose mit wässriger HCl bzw. wässriger Oxalsäure hydrolysiert. Aus den Produkten können klare, farblose Folien hergestellt werden (s. 2/32-33). Aufgrund der Angaben, dass der Celluloseether vorzugsweise in feingemahlener Form eingesetzt werden soll (s. 1/33-37) und dass der Ether vorher mit einem Quellmittel behandelt werden kann (s. 1/45-48), ist es klar, dass die Reaktion in Suspension abläuft.

Der Gegenstand dieser Ansprüche unterscheidet sich von der Offenbarung in **D1** (bzw. **D2**) dadurch, dass dieses Dokument nicht den Abbau der Celluloseether durch eine Kombination von Säure und Oxidationsmittel vorsehen.

Der Gegenstand der **Ansprüche 1 bis 11** ist daher neu.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



- (b) Dokument **D3** wird als nächstliegender Stand der Technik für die vorliegenden Produkt- und Verwendungsansprüche angesehen. In den Beispielen 4 und 5 von **D3** wurde MHPC (Methylhydroxypropylcellulose) auf eine Teilchengröße von etwa 50 µm gemahlen und mit 12 %iger HCl (0,003 Gew.-Teile pro Gewichtsteil MHPC) depolymerisiert, bis die 2%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 6 cst bei 20 °C besaß. Der Yellow Index der Produkte betrug 8.0 bzw. 7.0 (s. 7/7-54). Dieser niedrige Wert für den Yellow Index könnte sehr wohl einem Weißgrad von über 50 % entsprechen. Ein Mangel an Verunreinigungen (hier Salzgehalt unter 0,4 Gew.-%) kann der MHPC keine Neuheit verleihen. Dies gilt im Grunde auch für die farbgebenden Verunreinigungen.

Der Gegenstand der **Ansprüche 12-15 und 17** ist also nicht neu im Hinblick auf **D3**.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die im vorliegenden **Anspruch 13** angegebene Korngrößenverteilung nicht die des beanspruchten Produktes ist, sondern die, bei der dessen Weißgrad bestimmt wird (siehe auch 9/22-28 der vorliegenden Beschreibung). Die Korngrößenverteilung kann also den Gegenstand dieses Anspruchs nicht von dem in **D3** offenbarten unterscheiden.

### 3. Erfinderische Tätigkeit

- (a) Der Gegenstand der **Ansprüche 1 bis 11** unterscheidet sich von der Offenbarung in **D1** bzw. **D2** dadurch, dass diese Dokumente nicht den Abbau der Celluloseether durch eine Kombination von Säure **und Oxidationsmittel** vorsehen.
- (b) Gemäß 7/15-28 der vorliegenden Anmeldung führt der Zusatz von Oxidationsmittel zur Säure u.a. zu einem Produkt mit höherem Weißgrad. Dies wird durch die vorliegenden Beispiele bestätigt (s. Tabelle 1 auf Seite 11). Dieser Effekt war nicht aus dem Stand der Technik in naheliegender Weise herleitbar. Auch beschreibt der Stand der Technik Abbau durch Oxidation und durch (saure) Hydrolyse stets als Alternativen, nie als ergänzende Maßnahmen.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Der Gegenstand der **Ansprüche 1 bis 11** beruht daher auf erfinderischer Tätigkeit.

- (c) Dokument **D3** offenbart nicht den Substitutionsgrad der MHPC. Daher ist der Gegenstand des **Anspruchs 16** neu. Er entbehrt jedoch erfinderischer Tätigkeit, da MHPC-Typen mit den in Anspruch 16 genannten Substitutionsgraden üblicherweise depolymerisiert werden (s. **D4**, Beispiel 1-4; der Gewichtsanteil der Methoxy- bzw. Hydroxypropylgruppen in der auf 6/24-25 genannten MHPC beträgt 29,4 % bzw. 5,2 %). Es war daher naheliegend, eine solche MHPC auch gemäß **D3** zu depolymerisieren.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08B11/20 C08B11/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 1 943 461 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16. Januar 1934 (1934-01-16) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 33-48; Beispiele 1-3	1-6
X	GB 342 391 A (DR. ALEXANDER WACKER GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 5. Februar 1931 (1931-02-05) Beispiel 2	1,2,4,6
X	EP 0 497 985 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 12. August 1992 (1992-08-12) in der Anmeldung erwähnt	13-15,17
Y	Beispiele 4,5	16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Radke, M

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08538

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 719 274 A (DOENGES REINHARD ET AL) 17. Februar 1998 (1998-02-17) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 24,25; Anspruch 1 ----	16
A	US 3 391 135 A (OUNO SHIGERU ET AL) 2. Juli 1968 (1968-07-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 2 ----	
A	US 4 061 859 A (CHENG WEN-JIU) 6. Dezember 1977 (1977-12-06) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 3.5 ----	
A	US 5 500 124 A (WALLISCH HEINZ ET AL) 19. März 1996 (1996-03-19) Ansprüche 1,3,7 ----	
A	EP 0 382 576 A (ALKO LTD) 16. August 1990 (1990-08-16) Ansprüche 1-5 -----	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 00/08538

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 1943461 A	16-01-1934	NONE	
GB 342391 A		NONE	
EP 0497985 A	12-08-1992	AU 647518 B AU 8393591 A CA 2071488 A,C CN 1072416 A,B DE 69129839 D DE 69129839 T WO 9203167 A JP 2831131 B KR 9509102 B US 5476668 A	24-03-1994 17-03-1992 25-02-1992 26-05-1993 27-08-1998 11-02-1999 05-03-1992 02-12-1998 14-08-1995 19-12-1995
US 5719274 A	17-02-1998	DE 4434280 A CA 2159045 A DE 59505079 D EP 0708113 A JP 8176201 A US 5928709 A	28-03-1996 27-03-1996 25-03-1999 24-04-1996 09-07-1996 27-07-1999
US 3391135 A	02-07-1968	GB 1122006 A	
US 4061859 A	06-12-1977	BE 855674 A BR 7703824 A CA 1065312 A DE 2726780 A GB 1578575 A JP 1344102 C JP 52152985 A JP 60009041 B NL 7706458 A	14-12-1977 18-04-1978 30-10-1979 15-12-1977 05-11-1980 29-10-1986 19-12-1977 07-03-1985 16-12-1977
US 5500124 A	19-03-1996	CA 2084589 A DE 59208547 D EP 0545426 A ES 2101787 T FI 925499 A MX 9207037 A	07-06-1993 03-07-1997 09-06-1993 16-07-1997 07-06-1993 01-06-1993
EP 0382576 A	16-08-1990	AT 138388 T AT 127664 T AU 631842 B AU 4933390 A AU 4933490 A AU 620207 B AU 4933590 A CA 2009675 A CA 2009676 A CA 2009677 A DE 69022260 D DE 69022260 T DE 69027054 D DE 69027054 T DE 382576 T DE 382577 T DE 382578 T	15-06-1996 15-09-1995 10-12-1992 16-08-1990 16-08-1990 13-02-1992 16-08-1990 10-08-1990 10-08-1990 10-08-1990 19-10-1995 14-03-1996 27-06-1996 31-10-1996 13-06-1991 13-06-1991 13-06-1991

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 00/08538

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0382576 A		DK 382577 T	17-06-1996
		DK 382578 T	09-10-1995
		EP 0382577 A	16-08-1990
		EP 0382578 A	16-08-1990
		ES 2022084 T	16-10-1996
		ES 2022087 T	16-02-1996
		FI 103583 B	30-07-1999
		GR 91300043 T	15-11-1991
		GR 91300045 T	15-11-1991
		GR 91300047 T	15-11-1991
		GR 3018003 T	29-02-1996
		GR 3020441 T	31-10-1996
		JP 2245001 A	28-09-1990
		JP 3071442 B	31-07-2000
		JP 2245002 A	28-09-1990
		JP 2915044 B	05-07-1999
		JP 3022961 A	31-01-1991
		NZ 232432 A	25-09-1991
		NZ 232433 A	21-12-1990
		NZ 232434 A	25-09-1991
		US 5525368 A	11-06-1996
		US 5569483 A	29-10-1996
		US 5543162 A	06-08-1996
		US 5366755 A	22-11-1994
		US 5354424 A	11-10-1994

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 13 June 2001 (13.06.01)	
International application No. PCT/EP00/08538	Applicant's or agent's file reference 1999DE507
International filing date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)	Priority date (day/month/year) 03 September 1999 (03.09.99)
Applicant HAMMES, Alf	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
20 March 2001 (20.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Charlotte ENGER
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**